



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: 196 00 445.4
㉔ Anmeldetag: 9. 1. 96
㉕ Offenlegungstag: 10. 7. 97

DE 196 00 445 A 1

- ⑦1 Anmelder:
Wester Mineralien GmbH, 53347 Alfter, DE
- ⑦4 Vertreter:
Müller-Gerbes, M., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 53225 Bonn
- ⑦2 Erfinder:
Wester, Harald, 53225 Bonn, DE; Wester, Arndt,
53567 Buchholz, DE

- ⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 43 13 148 C2
DE 42 05 354 C2
DE 33 40 681 C2
DE 29 16 705 B2
DE 44 31 267 A1
DE 44 00 801 A1

DE 43 24 334 A1
DE 40 07 459 A1
DE 39 32 908 A1
DE 37 30 532 A1
DE 35 40 155 A1
DE 31 07 853 A1
EP 03 07 997 A1
WO 84 01 943 A1

HEINRICH, Wolfgang, BONDER, Wolfgang: Über
Rohstoffe und Wirkungsweise von
Betonverflüssigern. In: Beton- und
Stahlbetonbau 8/1983, S.218-220;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤4 Homogene ungehärtete Zusammensetzung auf Basis Zement

- ⑤7 Die Erfindung betrifft eine homogene ungehärtete Zusammensetzung auf Basis Zement, die unter Zusatz von Wasser und gegebenenfalls mit weiteren Bestandteilen einem Homogenisierungs- und Mischprozeß unterzogen wird zum Herstellen von Mörtel oder von gehärteten Formkörpern, enthaltend
- a) 15 bis 30 Gew.-Teile eines hydraulischen Zements
b) 2 bis 10 Gew.-Teile eines puzzolanischen Materials auf Basis von Metakaolin
c) 0,3 bis 1,5 Gew.-Teile (Trockenmasse) eines Betonverflüssigers,
- wobei das Verhältnis W zu Z plus M von Wasser (W) zu (hydraulischem Zement (Z) der Komponente a plus puzzolanischem Material (M) der Komponente b) im Bereich 0,25 bis 0,37 liegt.

DE 196 00 445 A 1

Die Erfindung betrifft eine homogene ungehärtete Zusammensetzung auf Basis Zement, die mit Zusatz von Wasser und gegebenenfalls mit weiteren Bestandteilen einem Homogenisierungs- und Mischprozeß unterzogen wird, zum Herstellen von Mörteln oder von gehärteten Formkörpern.

Seit vielen Jahren ist man bestrebt, Zementzusammensetzungen zu schaffen, die die Herstellung gehärteter Formkörper mit hoher packungsdichte, hoher Druckfestigkeit und hoher Korrosionsbeständigkeit ermöglichen. Aus der EP 00 10 777 ist eine Zementzusammensetzung bekannt, enthaltend ein hydraulisches Bindemittel aus einem sehr feinen Siliziumdioxystaub und Feststoffteilchen mit Anteilen Portland-Zement, ein Beton-Superplastifizierungsmittel in Mengen von 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Siliziumdioxystaubes und Portland-Zements, Wasser in einem Gewichtsverhältnis zwischen Wasser und dem Bindemittel von 0,12 bis 0,30 sowie Fasern und gegebenenfalls gröbere Zuschlagstoffe als das Bindemittel in ausgewählten Größen und Mengenverhältnissen. Hieraus können Formkörper hoher Druckfestigkeiten durch homogenes Vermischen der Bestandteile hergestellt werden. Obgleich Formkörper hoher Druckfestigkeiten herstellbar sind, kann bei dem bekannten Verfahren und Zusammensetzung als nachteilig angesehen werden, daß durch den Einsatz eines Produktes aus einem industriellen Prozeß, nämlich feiner Siliziumdioxystaub-Feststoffteilchen, eine Variabilität in der chemischen Zusammensetzung auch bezüglich der Zusammensetzung der Teilchengrößen auftreten kann. Es ist sogar möglich, daß diese reaktiven puzzolanischen Stoffe, wie Siliziumdioxystaubteilchen durch die Herstellungsprozesse noch aktive Komponenten enthalten können, wenn auch in sehr geringem Umfange, die in den ausgehärteten Formkörpern verbleiben und über lange Perioden Probleme durch Zersetzung hervorrufen können.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Zementzusammensetzung zum Herstellen von gehärteten Formkörpern hoher Druckfestigkeit und Dichte vorzuschlagen, die die Nachteile der bekannten Zusammensetzungen überwindet.

Erfindungsgemäß wird eine homogene ungehärtete Zusammensetzung auf Basis Zement zum Herstellen von Mörtel oder von gehärteten Formkörpern vorgeschlagen, die

- a) 15 bis 30 Gew.-Teile eines hydraulischen Zements,
- b) 2 bis 10 Gew.-Teile eines puzzolanischen Materials auf Basis von Metakaolin
- c) 0,3 bis 1,5 Gew.-Teile (Trockenmasse) eines Betonverflüssigers enthält,

wobei das Verhältnis $W/Z + M$ von Wasser W zu (hydraulischem Zement Z der Komponente a + puzzolanischem Material M der Komponente b) im Bereich 0,25 bis 0,37 liegt.

Es wurde nun überraschender Weise gefunden, daß eine Zunahme der Dichte von gehärteten Formkörpern, enthaltend eine Zusammensetzung gemäß Patentanspruch 1, auf 2,3 bis 3,3 g/cm³ und Druckfestigkeiten von 160 bis 300 N/mm² erzielbar sind. Die Druckfestigkeiten werden hierbei nach DIN 51 223 ermittelt.

Erfindungswesentlich ist hierbei der Einsatz von Metakaolin als puzzolanisches Material, das zusammen mit

dem hydraulischen Zement, insbesondere Portland-Zement, das hydraulische Bindemittel bildet. Unter Metakaolin bzw. Metakaolinit ist ein aktiviertes Produkt von Kaolinit zu verstehen, das vorzugsweise durch thermische Behandlung erhalten wird. Metakaolin wird chemisch durch die Symbole AS_2 charakterisiert, wobei A für Al_2O_3 und S für SiO_2 steht. Metakaolin wird beispielsweise durch thermische Behandlung von Kaolinit bei Temperaturen im Bereich von 700 bis 900°C während einer Dauer von mehreren Stunden erhalten.

Das Metakaolin enthält keine unerwünschten Verunreinigungen mineralischer Art, die die Aushärtung oder die Festigkeit der gehärteten Formkörper beeinflussen würde. Im Gegenteil wird durch den Einsatz von Metakaolin, wenn es anteilig Portland-Zement ersetzt, die Festigkeit der hergestellten ausgehärteten Formkörper erhöht.

Metakaolin wird also insbesondere von ausgewähltem Kaolin durch Raffinieren und Calcinieren bei erhöhten Temperaturen erhalten, um so ein puzzolanisches Material mit einer hohen puzzolanischen Reaktivität zu erhalten.

Hierbei ist es erfindungsgemäß bevorzugt, ein Metakaolin mit einer puzzolanischen Reaktivität größer als 600 mg $Ca(OH)_2$ je Gramm Metakaolin bevorzugt eingesetzt. Diese puzzolanische Reaktivität wird nach dem Chapelle-Test ermittelt.

Um eine dichte Packung der Bestandteile der Zementzusammensetzung zu erhalten, ist es von Vorteil, das Bindemittel aus den Komponenten a und b aus Teilchen unterschiedlicher Größe zusammenzusetzen, so daß die kleinen Teilchen die Hohlräume zwischen den größeren Teilchen ausfüllen können. Insbesondere wird vorgeschlagen, als hydraulischen Zement Portland-Zement mit einer spezifischen Oberfläche von etwa 3000 bis 7000 cm²/g einzusetzen und ein Metakaolin mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 100.000 cm²/g, insbesondere größer als 140.000 cm²/g.

Überraschend hat sich herausgestellt, daß die erfindungsgemäß ausgewählten Komponenten a und b in Verbindung mit üblichen Mengen eines Betonverflüssigers, gemessen in der Trockenmasse, insbesondere von Beton-Superplastifizierungsmitteln, zu gut verarbeitbaren Zementzusammensetzungen führen, die bei Wasser zu Bindemittelverhältnissen (Bindemittel hier Komponente a und b) im Bereich von 0,25 bis 0,37 gut homogenisierbar mischbar und verarbeitbar sind.

Aus der EP 0333 584 A1 bzw. EP 02 52 848 A1 sind bereits Zementzusammensetzungen, enthaltend Metakaolin, bekannt, die jedoch zur Einarbeitung von Glasfasern und Herstellen faserverstärkter gehärteter Formkörper mit dem Zusatz von Polymeren, wie beispielsweise Styrolacrylaten, Styrolbutadien, Polyvinylacetaten, Polychloroprenacrylaten, Acrylnitrilen, Vinylacrylen oder Epoxiharzen arbeiten.

Mit der erfindungsgemäßen Mischung ist es möglich, Mörtel herzustellen und insbesondere gehärtete Formkörper unter Zusatz entsprechender Zuschlagstoffe mit einem mittleren Teilchendurchmesser (Körnung) größer 0,1 mm und ebenso faserverstärkte gehärtete Formkörper, denen zusätzlich Fasern zugesetzt werden.

Gehärtete faserverstärkte Formkörper hoher Druckfestigkeiten von bis zu 300 N/mm² werden durch Einsatz von Zusammensetzungen gemäß dem kennzeichnenden Merkmal des Anspruchs 5 erhalten.

Um Mörtelmischungen herzustellen, werden der Zusammensetzung gemäß Kennzeichen des Patentanspruches 1, nämlich hydraulischer Zement Metakaolin und

Betonverflüssiger, vorzugsweise Quarzsand oder Bauxit mit einer Teilchengröße bis zu maximal etwa 10 mm zugegeben.

Für die Herstellung hochfester dichter gehärteter Formkörper werden zusätzlich harte Zuschlagstoffe, insbesondere solche mit einer Mohshärte von mehr als 7, bezogen auf das Mineral, aus dem das Teilchen besteht, wie beispielsweise Korund, Carborundum oder Granit neben anderen Zuschlägen, wie Bauxit oder Aluminiumoxyden, eingesetzt.

Bevorzugt werden auch Fasern mit Längen bis etwa 15 mm, gegebenenfalls auch länger eingesetzt, wobei je nach Anwendungsbereich Metallfasern, insbesondere Stahlfasern, Mineralfasern, wie Glasfasern oder Kunststofffasern, hierbei hochfeste Kunststofffasern oder Polypropylenfasern oder Kohlenstofffasern, in Frage kommen. Geeignete Stahlfasern weisen beispielsweise eine Länge von 6 bis 30 mm bei einem Durchmesser von etwa 0,1 bis 0,4 mm auf. Der Anteil der Fasern an der Gesamtzusammensetzung sollte maximal bis zu 15 Gew.-% betragen, bevorzugt wird er im Bereich von 5 bis 15 Gew.-% liegen.

Die Körnungen der Zuschlagstoffe sind unterschiedlich gewählt, einerseits basierend auf den Materialien zum anderen auch im Hinblick auf eine möglichst hohe zu erzielende Packungsdichte. Die Größe der Teilchen der Zuschlagstoffe sollte jedoch üblicherweise 10 mm nicht überschreiten.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind den kennzeichnenden Merkmalen der Unteransprüche entnehmbar.

Geeignete Beton-Superplastifizierer sind handelsüblich erhältlich und es können für die vorliegende Erfindung auch hier nicht aufgeführte auf dem Markt angebotene handelsübliche Beton-Superplastifizierer eingesetzt werden, gegebenenfalls auch Abmischungen derselben.

Eine Auflistung von geeigneten Beton-Superplastifiziermitteln ist beispielsweise in "Superplasticizing admixtures in concrete", herausgegeben von der Cement and Concrete Association, Wexham Springs, Slough, 1978 (ISBN 07210 10296) enthalten.

Mit "hydraulischer" Zement sind solche Zemente gemeint, die eine oder mehrere Verbindungen enthalten, die eine Kombination aus einem oder mehreren der Elemente Calcium, Aluminium, Silizium, Sauerstoff und/oder Schwefel darstellen und die durch Reaktion dieser Verbindungen mit Wasser abbinden und aushärten. Diese Definition umfaßt solche Zemente, die üblicherweise als Portland-Zemente klassifiziert werden, wie gewöhnlicher Portland-Zement, rasch härtender und extraschnell härtender Portland-Zement, sulfatbeständiger Portland-Zement, weißer Portland-Zement und andere modifizierte Portland-Zemente, solche Zemente, die üblicherweise als aluminöse Zemente mit hohem Aluminiumoxidgehalt bezeichnet werden oder Calciumaluminat-Zemente, Gips. Es können auch verschiedene Zementsorten für die Herstellung einer Zusammensetzung gemäß der Erfindung eingesetzt werden. Des weiteren ist es auch möglich, geringe Mengen an verträglichen Betonzusatzmitteln der Zusammensetzung zuzugeben, wie beispielsweise Betondichtungsmittel, Erstarrungsverzögerer, Erstarrungsbeschleuniger neben den bereits aufgeführten Betonverflüssigern.

Bei Einsatz von Fasern dienen Kunststofffasern, wie solche aus Polypropylen oder Polyamid oder Polyester der Verbesserung der Schlagfestigkeit der hergestellten Produkte, während mineralische Fasern, Kohlenstoffa-

sern und Stahlfasern der Erhöhung der Zugfestigkeit der Formkörper dienen.

Die Bestandteile der Zementzusammensetzung, nämlich der hydraulische Zement, das Metakaolin, Wasser und Betonverflüssiger, werden einem intensiven Mischvorgang unterworfen, so daß die Bestandteile sehr regelmäßig durch die Zusammensetzung verteilt und das Mischprodukt durch ausgiebiges Mischen homogenisiert wird, so daß gleichzeitig eine dichte Packung der Teilchen erreicht wird und die Porenbildung weitgehend unterbunden wird. Zum Mischen und anschließenden Formen der Formkörper aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können die in der Betonherstellung bekannten Techniken und Vorrichtungen eingesetzt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend an einem Beispiel näher erläutert.

Beispiel 1

Eine Zusammensetzung zum Herstellen eines gehärteten faserverstärkten Formkörpers wurde gebildet aus

- 20 Gew.-Teile Portland-Zement mit einer spezifischen Oberfläche von 5500 cm²/g
- 5 Gew.-Teile Metakaolin mit einer puzzolanischen Reaktivität von 1050 mg Ca(OH)₂ per g und einer spezifischen Oberfläche größer 140 000 cm²/g,
- 1 Gew.-Teil Betonverflüssiger Mighty® in Pulverform von Kao Soap, Japan
- 22 Gew.-Teile Quarzsand mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,1 bis 0,4 mm
- 16 Gew.-Teile Bauxit mit einer Teilchengröße von 5 bis 8 mm
- 21 Gew.-Teile Basalt mit einer Teilchengröße von 2 bis 8 mm
- 5,5 Gew.-Teile Stahlfasern mit einem Durchmesser von 0,4 mm und einer Länge von 12,5 mm
- 9,5 Gew.-Teile Wasser, das entspricht einem Verhältnis von Wasser zu Zement plus Metakaolin von 0,38.

Die vorgenannten Bestandteile werden ohne Wasser, d. h. trocken vermischt mit einem Zwangsmischer während 8 Minuten.

Diese Trockenmischung kann dann sogleich oder auch unter Lagerung und Transport an einem anderen Ort dann dort weiter zu den Formkörpern verarbeitet werden. Hierbei wird dann in die trockene Mischung das Wasser unter Rühren in einer geeigneten Knet- oder Mischmaschine eingearbeitet, und zwar so lange, bis eine entsprechende homogenisierte hochviskose Flüssigkeit entstanden ist, die nachfolgend beispielsweise auf einen Rütteltisch in die gewünschte Form gegossen wird und danach aushärtet.

Für die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann zum Beispiel ein Metakaolin der Firma ECC International Ltd, St. Austell, Großbritannien, eingesetzt werden, das unter der Handelsbezeichnung MetaStar® erhältlich ist.

Es wurden auch Prüfkörper hergestellt, die gemäß DIN 51 223 auf Druckfestigkeit und Dichte gemessen wurden. Die Dichtemessung ergab 2,84 g/cm³.

Die Druckfestigkeit wurde nach Lagerung der Prüfkörper 28 Tage bei 20°C im Wasser gemessen und eine Druckfestigkeit von 216 N/mm² gemessen.

Die erzielte hohe Dichte spricht für die dichte Pak-

kung des hergestellten Formkörpers, die zugleich in Verbindung mit den eingesetzten Bestandteilen zu einer hohen Druckfestigkeit des hergestellten Formkörpers führt.

Patentansprüche

1. Homogene ungehärtete Zusammensetzung auf Basis Zement, die unter Zusatz von Wasser und gegebenenfalls mit weiteren Bestandteilen einem Homogenisierungs- und Mischprozeß unterzogen wird zum Herstellen von Mörtel oder von gehärteten Formkörpern, enthaltend
 - a) 15 bis 30 Gew.-Teile eines hydraulischen Zements
 - b) 2 bis 10 Gew.-Teile eines puzzolanischen Materials auf Basis von Metakaolin
 - c) 0,3 bis 1,5 Gew.-Teile (Trockenmasse) eines Betonverflüssigers,
 wobei das Verhältnis W zu Z plus M von Wasser (W) zu (hydraulischem Zement (Z) der Komponente a plus puzzolanischem Material (M) der Komponente b) im Bereich 0,25 bis 0,37 liegt.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als hydraulischer Zement Portland-Zement mit einer spezifischen Oberfläche von etwa 3000 bis 7000 cm²/g vorgesehen ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Metakaolin mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 100 000 cm²/g, insbesondere größer 140 000 cm²/g, eingesetzt ist.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Metakaolin mit einer puzzolanischen Reaktivität größer als 600 mg Ca(OH)₂ je Gramm Metakaolin eingesetzt ist.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, zum Herstellen gehärteter Formkörper, gekennzeichnet durch
 - a) 15 bis 30 Gew.-% Portlandzement
 - b) 2 bis 10 Gew.-% Metakaolin
 - c) 0,3 bis 1,5 Gew.-% (Trockenmasse) Betonverflüssiger und mindestens einen Zuschlagstoff mit einem mittleren Teilchendurchmesser (Körnung) größer 0,1 mm aus der Gruppe Quarzsand, Basalt, Bauxit, Aluminiumoxyde, Korund, Carborundum (SiC), Granit und Fasern, ausgewählt aus der Gruppe Metallfasern, Stahlfasern, Mineralfasern, Glasfasern, Kunststofffasern, Kohlenstofffasern.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Fasern bis zu maximal 25 Gew.-% enthalten sind.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Zuschlagstoffe mit einer Mohshärte von mehr als 8 in einer Menge bis zu maximal 80 Gew.-% enthalten sind.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Betonverflüssiger Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere ein Natrium- oder Calciumsalz eines hochkondensierten Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensats, von dem mehr als 70% aus Molekülen, die sieben oder mehr Naphthalinkerne enthalten, bestehen, oder sulfoniertes Melamin-Formaldehyd-Kondensat oder modifiziertes Ligninsulfonat eingesetzt sind.